

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-38331

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)7月29日

C 07 C 27/14
B 01 J 23/88
27/19
C 07 C 45/35
47/22

A-7457-4H
Z-7918-4G
Z-6750-4G
7188-4H
A-8018-4H
G-8018-4H
6692-4H

57/05

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 アクロレイン及びアクリル酸の製造方法

⑯ 特 願 昭54-20887

⑰ 公 開 昭55-113730

⑱ 出 願 昭54(1979)2月26日

⑲ 昭55(1980)9月2日

⑳ 発 明 者 門 脇 幸 重 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社
中央研究所内

㉑ 発 明 者 猿 丸 浩 平 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社
中央研究所内

㉒ 発 明 者 芝 野 毅 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社技術開発
研究所内

㉓ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 堀 正 雄

審 査 官 脇 村 善 一

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 多管式固定床反応器を用いてプロピレンを気相接触酸化して、アクロレイン及びアクリル酸を製造する方法において

(イ) 触媒として

MoaBibFecAdBeCfDgSihOxなる式にて表わされ、AはCO、Ni、Mgからなる群から選ばれる1種以上の元素、BはP、B、Asからなる群から選ばれる1種以上の元素、CはNa、Mnからなる群から選ばれる1種以上の元素、DはK、Rb、Cs、Tlからなる群から選ばれる1種以上の元素を表わし、ここでa、b、c、h、及びxは各元素の、又d、e、f及びgは各元素群の合計の原子比を表わし、a=12のときb=0.4~7、c=0.1~4、d=2~10、e=0~2、f=0~2、g=0.01~2、h=0~60、x=他の元素の原子価を満足する数、なる値をとる複合酸化物触媒を用いて、

(ロ) 各反応管内の触媒層を管軸方向に対し分割し、上記(イ)D群元素の種類又は(及び)量を変え、上記(イ)D群元素の種類又は(及び)量を変え、活性を制御された複数種の触

媒を用意し、原料ガス入口側より、出口に向かって活性のより高い触媒を配置することを特徴とするアクロレイン及びアクリル酸の製造方法。

5 発明の詳細な説明

本発明はプロピレンを空気又は分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化して、アクロレイン及びアクリル酸を製造する方法に関する。更に詳しくはプロピレンをモリブデン-ビスマス系多元触媒を用い、空気又は分子状酸素含有ガスにより高温にて接触酸化して、主としてアクロレインを副生量のアクリル酸と製造する方法に関する。

この酸化反応は大きな発熱を伴う反応であり、通常多管式固定床反応器或いは流動床反応器が用いられるが、本発明は多管式固定床反応器の使用に関するものである。

プロピレンの気相接触酸化は既にアクロレイン製造を目的とした反応或いはアクリル酸製造を目的とした2段階酸化の第一段反応として工業的に実施されている。

この酸化反応を工業的に実施する場合、プロピ

レンの転化活性が高く、且つアクロレインへの又はアクロレイン及びアクリル酸への選択率の高い触媒が要求される。このため数多くの触媒が提案されており、それらの触媒性能は目的物収率の面では一応充分に高いと考えられるものも多くある。例えば特公昭47-17711号、同47-27490号、同47-41329号、同47-42241号、同47-42813号、同48-1645号、同48-4763号、同48-4764号、同48-4765号等はいずれもアクロレイン及びアクリル酸の合計収率は90%程度或いはそれ以上の高収率で目的物を与えるとしている。

然しながら、これらの触媒を用いて、工業的にこれらアクロレイン或いはアクロレイン及びアクリル酸の製造を実施する場合には目的物収率以外の工業的要件の実現に対し、種々の困難を伴う。

その1つには工業的には目的物の生産性を高める必要があるが、その方法として原料中のプロピレン分圧を不用意に高めると、触媒入口部でホットスポットを生じ易く、反応の暴走の危険があり、又過度の発熱により触媒の劣化を起し、触媒寿命を短かくする不利を伴う。

ホットスポット発生の防止策として簡便には発熱の大きな部分の触媒を他の不活性な物質で希釈する方法は既知であり、特公昭34-9859号、同43-24403号、特開昭47-10614号、同51-127013号に開示されている。

生産性を高める別の方法として、空間速度を大とすると反応温度は必然的に高くなるが、これが為に反応の選択率は低下する方向になるほか、触媒寿命も短縮される不利を伴う。更に困難な問題として高温になると反応管出口気相部においてアクロレインの自動酸化反応が発生する危険性がある。

本発明者らはこれらの問題を解決すべく、触媒の特性改良並びに関連する種々の反応の解析を行った。

その結果これらの問題を解決する、従来方法になくすぐれた方法を見出し、工業的に著しく進歩したプロピレンを酸化技術を発明するに至った。

本発明は使用する触媒組成及び使用の方法に特徴を有する。

触媒は $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Fe}_c\text{As}_d\text{B}_e\text{C}_f\text{D}_g\text{Si}_h\text{O}_x$ なる式にて表わされ、AはCo、Ni、Mgからなる群から選ばれ

る1種以上の元素、BはP、B、Asからなる群から選ばれる1種以上の元素、CはLi、Na、Mnからなる群から選ばれる1種以上の元素、DはK、Rb、Cs、Tlからなる群から選ばれる1種以上の元素を表わし、ここでa、b、c、h及びxは各元素の、又d、e、f及びgは各元素群の合計の原子比を表わし、 $a=12$ のとき $b=0.4\sim 7$ 、 $c=0.1\sim 4$ 、 $d=2\sim 10$ 、 $e=0\sim 2$ 、 $f=0\sim 2$ 、 $g=0.01\sim 2$ 、 $h=0\sim 60$ 、 x =他の元素の原子価を満足する数なる値をとる複合酸化物触媒により特徴付けられる。これら触媒の製造法及び原料は特に限定されるものでなく、通常の方法により可能である。

本発明者らは上記複合酸化物触媒の各成分元素或いは各成分元素群の触媒作用に対する効果の特性解明を行ない、その知見に基付き本発明に至った。

上記触媒におけるD群元素の役割りは、D群元素を含有しない複合酸化物触媒に対しD群元素を加えると、プロピレンよりアクロレイン及びアクリル酸を接触酸化により得る反応においてはアクロレインの選択率を向上させ、ひいてはアクロレインとアクリル酸の合計選択率を向上させるが、プロピレンの転化率は低下する特性を有することを見出した。即ち触媒の活性（プロピレンの転化率を意味する、以下同様。なお、固体触媒関係の当業者は「活性」を反応性と同意的に使用し、原料の転化率を意味するものとしている。従つて、本願特許請求の範囲の「活性」も同様に解される。）と選択性が夫々に独立にでなく、従属的因子として制御出来ることを見出した。又その効果の程度はD群元素の種類及び量に依存するのでD群元素の種類又は（及び）量を変えることにより触媒に高活性を維持させるか或いは高選択性を付与するかの選択調製が可能である。従つて同時に最も高活性であり且つ最も高選択性であるものは不可能であり、最適の組成は工業的見地より或るバランス点を決定せねばならないこととなる。

具体的には、K、Rb、Cs又はTlを添加すると活性が低下し、選択性が向上するが、その効果は同一元素では添加量が多い程大であり、同一添加量では $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K}$ の順に効果が大きく、TlはRb程度の効果を有する。特に同一元素では添加量と活性の関係は製造条件が一定であれば一義的

に決まるので、活性の制御には再現性の高い有効な手段となる。活性を変える他の手段としてはD群元素以外の組成を変える方法、例えばSi量を変える方法もあるが、D群元素組成による方法に比し活性の再現性に劣り、物性面での変化が大きいなどの不利がある。然しD群元素組成による方法と他の組成変化する方法の併用は可能であり必要に応じ実施される。D群元素の上記特定の範囲を越える多量の添加は、選択性の向上効果は飽和的となり、活性のみ著しく低下させるので触媒としての価値を失なう。触媒調製の方法については何ら限定するものではないので常法に従い使用目的に応じた形状の触媒となせばよい。但し発明目的から言つて高い反応速度で高い選択率で目的物を得る必要があるので、触媒粒子内の物質拡散抵抗は極力小さくする形状例えば流通抵抗の許容する限り小粒径とする、或いは外表面積を大とする為にリング状となすなどの配慮は必要であるが触媒の種類は担持触媒であつても押し出し成型触媒であつても打錠成型触媒であつてもよい。

本発明を構成するもう1つの要件であるところの管内触媒層を管軸方向に二層以上に分割し、入口部においては高選択性に重点を置いた低活性触媒を配置し、出口部方向に向つては漸次活性を高め、選択性向上を抑えた触媒を配置することをD群元素の種類又は(及び)量を変えることによつて行なう。触媒層の分割は多くする程目的に対して理想的配置を取り得るが、実用的には2~4層で従来の方法に見られない工業的にすぐれた効果をもたらす。

すぐれた効果の1つはこの様に活性を制御した種類の触媒の配置はホットスポットの抑制を可能*

$$\text{接触時間(秒)} = \frac{\text{充填触媒の見掛け容積}(\ell)}{\text{反応温度・反応圧力下の原料ガス容積流速}(\ell/h)} \times 3600$$

$$\text{プロピレン転化率(\%)} = \frac{\text{供給プロピレンモル数} - \text{未反応プロピレンモル数}}{\text{供給プロピレンモル数}} \times 100$$

$$\text{アクロレイン収率(\%)} = \frac{\text{アクロレイン生成モル数}}{\text{供給プロピレンモル数}} \times 100$$

$$\text{アクリル酸収率(\%)} = \frac{\text{アクリル酸生成モル数}}{\text{供給プロピレンモル数}} \times 100$$

$$(\text{アクロレイン} + \text{アクリル酸}) \text{ 選択率(\%)} = \frac{(\text{アクロレイン} + \text{アクリル酸}) \text{ 生成モル数}}{\text{プロピレン転化率}} \times 100$$

参考例 1~3

パラモリブデン酸アンモン94.1gを純水400ml

*にするばかりでなく、従来の簡便な希釈によるだけでは得られない高選択率で目的物を得ることを可能にする。更に重要なこととして本発明者らは本発明記載の如きMo含有酸化物触媒を用いて高温気相にて接触酸化を行なう時、触媒劣化をきたす要因の1つはこれら複合酸化物中のMo成分の昇華にあることを見出しており、触媒層の入口、出口の温度差のない等温系の反応管においても、入口部の触媒ほどその昇華量は大きく、性能劣化も大であることを見出している。

この昇華量は高温程又気相のスチーム分圧が高い程大となる傾向を持つので触媒層の発熱は性能劣化を加速する結果となる。この様なMo昇華に起因する触媒劣化を抑えるには反応管入口部の触媒を希釈すれば発熱は抑制されるのである程度効果はあるが、一方触媒成分の実質使用量を低減することによる逆効果があり、むしろ触媒成分含有量は減じることなく、触媒活性を抑えて使用することがより効果的である。

又本発明の方法によれば原料ガス中のプロピレン濃度を高めた反応が可能であり、これにより爆発範囲を回避する為通常用いるスチームは減量されるので、Mo昇華量は減少し触媒寿命は延長される効果がある。

反応は通常の単流通法であつても或いはリサイクル法であつてもよい。更にはプロピレン高濃度及びスチーム低濃度の如き工業的に有利な原料組成条件下において本発明の効果はより発揮される。

次に実施例をあげてより具体的に説明する。尚用語の定義は次記によるものとする。

に加熱し溶解する。次に硝酸第二鉄7.18g、硝酸マグネシウム22.7g及び硝酸ニッケル38.7gを純

水60mlに加温し溶解する。

これら溶液を十分に攪拌しながら徐々に混合する。次にこの混合液にホウ砂0.85g、硝酸ソーダ0.38g及び硝酸カリウム0.36gを純水40mlに加温し、溶解した液を加えて十分に攪拌する。次に硝酸ビスマス108gを硝酸12ml及び純水98mlの硝酸水溶液に溶解した液を加え攪拌する。次にシリカ64gを加え攪拌混合する。次にこのスラリーを加熱濃縮し乾燥固化する。得られた固形物を空気ファン囲気中で300℃で加熱分解する。これを粉砕し径5mm高さ3mmに打錠成型する。このペレットを空気ファン囲気中で500℃4時間焼成し触媒となした。仕込み原料量から計算される触媒の組成は金属成分につき次の原子比を有する複合酸化物である。

- (1) $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_5\text{Ni}_3\text{Mg}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{K}_{0.03}\text{Si}_{2.4}$ 15
同様にして硝酸カリウムの代りに硝酸ルビジ*

表

	触 媒	プロピレン転 化率(%)	アクロレイン 収率(%)	アクリル酸 収率(%)	(アクロレイン+アクリル酸)	
					収 率 (%)	選 択 率 (%)
参考例 1	(1)	97.1	89.2	4.0	93.2	96.0
// 2	(2)	94.6	87.4	3.8	91.2	96.4
// 3	(3)	92.1	86.8	2.7	89.5	97.2

参考例 4～6

実施例 1 における硝酸マグネシウムの代りに硝酸コバルトを用いた他は同様にして次の金属原子比を有する触媒（互にKの量が異なる）を調製し、30 同様の条件にて反応評価を実施した。

表

	触 媒	プロピレン転 化率 (%)	アクロレイン 収率 (%)	アクリル酸 収率 (%)	(アクロレイン+アクリル酸)	
					収率(%)	選択率(%)
参考例 4	(4)	98.9	87.7	5.1	92.8	93.8
// 5	(5)	97.8	89.8	4.3	94.1	96.2
// 6	(6)	89.8	85.4	2.1	87.5	97.4

実施例 1 及び比較例 1、2

参考例 4 と同様にして次の金属原子比を有する触媒（参考例 4 の触媒と K と Si の量が異なる）を調製した。

- (7) $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_5\text{Ni}_2\text{Co}_3\text{Fe}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{K}_{0.03}\text{Si}_{1.8}$

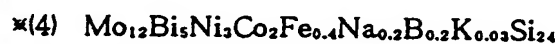
* ウム及び硝酸セシウムを用いて、次に示される金属原子比を有する触媒を調製した。



5 これら触媒を用いて次の条件にてプロピレンの気相接触酸化反応における触媒性能の評価を実施した。
溶解塩浴により加熱された内径17mm長さ300mmのU字型ステンレス反応管に触媒25mlを希釈剤（ムライトボール）と1:1.2(容積比)に混合して充填し、溶解塩浴温を290℃に加熱し、プロピレン10%空気73%スチーム17%の混合ガス(容積%)を常圧にて接触時間4.2秒にて流通し、酸化反応を行つた。

15 結果は表1の通りであり、K Rb Csの効果の程度が異なることを示している。

1



30 結果は表2の通りであり、Kの使用量により活性及び選択性が異なることを示している。

2



内径20mm長さ2200mmで熱媒体用ジャケットを付置し、管軸に熱電対を設置したステンレス反応管を用いて、表3に示される如く上記触媒を配置し、プロピレン8%空気67%スチーム25%の混合

ガスを反応管入口圧1.0kg/cm²・G接触時間3.6秒 *た。
にて流通し、浴温310°C及び340°Cにて反応を行つ*

表

3

	触 媒 充 填 方 法			
	入口予熱層部	触媒層入口部	触媒層出口部	出口空間部
比較例 1	ラシヒリング100ml	*X	触媒(7)250ml	ラシヒリング100ml
// 2	//	**Y	触媒(8)250ml	//
実施例 1	//	触媒(8)150ml	触媒(7)250ml	//

* Xは触媒(7)100mlと磁製ラシヒリング50mlを混合した充填

** Yは触媒(8)100mlと磁製ラシヒリング50mlを混合した充填

反応結果を表4に示す。実施例1ではアクロレインとアクリル酸の合計収率92.8%の高い値が反* 応浴温310°Cで得られており、本発明のすぐれて

表

4

	反応浴温 (°C)	プロピレン転 化率 (%)	アクロレイン 収率 (%)	アクリル酸 収率 (%)	(アクロレイン+アクリル酸)	
					収率(%)	選択率(%)
比較例 1	310	98.8	77.6	14.1	91.7	92.8
// 2-1	310	89.4	79.2	5.7	84.9	95.0
// 2-2	340	97.4	78.3	13.6	91.9	94.4
実施例 1	310	98.7	78.9	13.9	92.8	94.0

実施例2及び比較例3~5

参考例4と同様にして次の金属原子比を有する触媒を調製した。但し触媒(9)ではハウ砂の代りにハウ酸マンガンをを用い、触媒(10)では更に硝酸カリウムの代りに硝酸タリウムを用いて調製した。 *



これら触媒を表5に示す如く充填配置し、実施例1と同一条件で反応を行つた。但し実施例2は接触時間は4.1秒を用いた。

表

5

	触 媒 充 填 方 法			
	入口予熱層部	触媒層入口部	触媒層出口部	出口空間部
比較例 3	ラシヒリング100ml	*X	触媒(9)250ml	ラシヒリング100ml
// 4	//	**Y	触媒(10)250ml	//
// 5	//	触媒(10)100ml	触媒(10)250ml	//
実施例 2	//	触媒(10)150ml	触媒(9)250ml	//

* Xは触媒(9)100mlと磁製ラシヒリング50mlを混合した充填

** Yは触媒(10)100mlと磁製ラシヒリング50mlを混合した充填

反応結果を表6に示す。実施例2は比較例3よりもアクロレイン+アクリル酸の合計収率ですぐれており、比較例4に比較すれば反応浴温低下を

可能ならしめている。

触媒の希釈を行つていない比較例5では発熱の為プロピレン転化率の高い反応が出来なかった。

表

6

	反応浴温 (°C)	プロピレン転 化率 (%)	アクロレイン 収率 (%)	アクリル酸 収率 (%)	(アクロレイン+アクリル酸)	
					収率(%)	選択率(%)
比較例 3	305	97.1	77.4	11.7	89.1	91.8
// 4	340	96.3	79.6	11.2	90.8	94.3
// 5	310	90.8	80.0	5.4	85.4	94.0
実施例 2	310	97.3	79.8	10.6	90.4	92.9